

学 位 論 文 の 要 旨

Study on mitigation of heavy metal accumulation in rice with fermented botanical waste-based amendment

(発酵植物残渣土壌改良材を用いたコメの重金属取込軽減に関する研究)

氏 名 高 迪 印

With the development of industry, soil pollution caused by factory wastewater and waste is spreading. At the 2014 China Soil Contamination Survey found that 16.1% of the soil in China was contaminated. Among them, contamination caused by inorganic heavy metals accounted for 82.8%. In addition, the 2018 Japan Soil Contamination Survey revealed 457 cases of soil contamination nationwide. Among them, contamination caused by inorganic heavy metals accounted for 84.0%. Among all soil contamination, the contamination of agricultural land is especially important because it affects human health through crops. Preventing heavy metal contamination of rice, which is the staple food of agricultural products in Japan and China, is an urgent issue. In this study, I conducted a demonstration experiment on agricultural land in China on the usefulness of a soil amendment (FBWA) that can suppress the uptake of heavy metals into rice. I also tried to elucidate the suppression mechanism from pot experiments and soil speciation analysis.

1. Effect of suppressing Cd uptake of FBWA into paddy rice in Chinese agricultural land.

In 2016, Wada et al. of Gunma University conducted an evaluation experiment of the cadmium absorption suppressing effect of FBWA on rice in a cadmium-contaminated agricultural land in Yixing City, Jiangsu Province, China. As a result, it was found that FBWA has the effect of reducing the cadmium concentration of rice and increasing the production of rice. Therefore, in this study, in order to evaluate how long the effect of FBWA can lasts, rice was cultivated for two consecutive years in the experimental field in 2016. The Cd concentration and production of rice were measured. As a result, it was found that the effect of FBWA lasted for 2 years. FBWA suppressed the transfer of cadmium to rice and increased the production of rice. In addition, when the redox

potential (ORP) of agricultural land was continuously monitored for 3 years, the soil ORP showed a low value for 2 years due to the application of FBWA, confirming that the soil was in a reduced state. From the above results, it was suggested that FBWA should be added once every two years in the restoration of contaminated agricultural land. It was also found that ORP monitoring is an important index for evaluating the suppressing effect of organic amendments on the uptake of cadmium into rice.

Since FBWA uses wood as a raw material, it contains a large amount of lignin. Heavy metal ions form a five-membered ring or a six-membered ring with oxygen atoms of hydroxyl (-OH) and carboxyl (-COOH) and nitrogen atoms of amino (-NH₂). They are stably bonded. It is thought that cadmium ions also form a stable complex with lignin, making it difficult for rice to absorb. In addition, from the Eh-pH diagram, when ORP is reduced to -200 mV by the addition of FBWA, sulfate ion (SO₄²⁻) is reduced to sulfhydryl ion (HS⁻). At this time, it is considered that the produced HS⁻ forms insoluble CdS with Cd²⁺ and is difficult to be incorporated into rice. The above-mentioned complex formation and formation of insoluble CdS are considered to be the mechanism for reducing the cadmium concentration of rice by adding FBWA.

2. Hg uptake suppression effect of FBWA on paddy rice in Chinese agricultural land.

The above studies revealed that FBWA suppresses the uptake of cadmium into rice. Since mercury is a homologous element of cadmium, FBWA is expected to suppress the uptake of mercury into rice. In this study, I tried to cultivate rice by adding FBWA to a farmland contaminated with mercury in Wuxi City, Jiangsu Province, China. As a result, it was found that FBWA has an effect of suppressing the transfer of mercury to rice, but the effect is not as remarkable as that of cadmium. Mercury is also a sulfur-friendly element, and Hg²⁺ can form an insoluble HgS precipitate with HS⁻. However, from the Eh-pH diagram of mercury, it is considered that under the conditions of this experiment, mercury in soil exists at zero valence and insoluble HgS is not formed. Therefore, it can be concluded that the adsorption suppression of FBWA to mercury is contributed only by the adsorption to the lignin component, which is the reason why the absorption suppression effect of FBWA addition to mercury is smaller than that of cadmium.

3. Comparison of cadmium uptake suppression effect on rice in Chinese and Japanese soils.

In Chinese and Japanese soil, a pot cultivation experiment of rice was conducted using a soil amendment (FBWA) made from Chinese raw materials and a soil amendment (FBA) made from Japanese raw materials. The difference in the effect of the soil

amendments was evaluated. In this experiment, the Cd concentration in each tissue and soil of rice and the speciation analysis of Cd in soil were performed. As a result, it was confirmed that the concentration of soluble cadmium in the soil can be reduced and the accumulation and migration of cadmium in each tissue of rice can be suppressed by applying the soil conditioner regardless of which soil is used. From this, it is clear that even under conditions where the soil environment and the raw materials of the soil amendment are different, the addition of the soil amendment reduces the concentration of soluble cadmium in the soil and suppresses the uptake of cadmium into rice. On the other hand, in the pot experiments in China and Japan examined this time, it was found that the effect of suppressing cadmium was more remarkable in the experiments in Japan. It is thought that the difference in rice varieties is also a factor, but in Japanese soil, the chemical form of cadmium in the soil changed to a form that is more difficult to elute due to the addition of FBA. From the above, it is considered that the effect of suppressing the uptake of cadmium into rice is mainly due to the decrease in the concentration of soluble chemical species. For the development of more effective soil amendments, it is concluded that the selection of materials that reduce the soluble components of cadmium in the soil is important.

学 位 論 文 の 要 旨

Study on mitigation of heavy metal accumulation in rice with fermented botanical waste-based amendment

(発酵植物残渣土壌改良材を用いたコメの重金属取込軽減に関する研究)

氏 名 高 迪 印

産業の発展に伴い、工場廃水や廃棄物が原因の土壌汚染が広がっている。2014 年の中国土壌汚染調査において、中国全土の 16.1%の土壌が汚染されていることが判明した。そのうち、無機重金属による汚染が 82.8%を占めた。また、2018 年の日本の土壌汚染調査により、全国で 457 件の土壌汚染が判明した。そのうち、無機重金属による汚染事例は全体の 84.0%を占めた。土壌汚染の中でも、農地の汚染は農作物を通して人の健康に影響を与えるため、特に重要である。農作物の内、日本と中国において主食であるコメの重金属汚染を防止することは急務の課題となる。本研究では、重金属のコメへの取り込みを抑制できる土壌改良材 (FBWA) の有用性について、中国の農地で実証実験を行うと共に、ポット試験と土壌のスペシエーションから抑制メカニズムの解明を試みた。

1. 中国の農地における FBWA の水稻への Cd 取り込み抑制効果

2016 年、群馬大学の和田らは中国江蘇省 Yixing 市のカドミウム汚染農地において、FBWA のコメへのカドミウム吸収抑制効果の評価実験を行った。その結果、FBWA はコメのカドミウム濃度を低減すると共に、コメの生産量を増加させる効果があることが分かった。そこで、本研究では、FBWA の効果がどのぐらい持続するのかを評価するため、2016 年の実験圃場において、2 年間続けてコメを栽培し、コメのカドミウム濃度と生産量を測定した。その結果、FBWA の効果は 2 年間持続し、カドミウムのイネへの移動を抑制すると共に、イネの生産量を増加させることが分かった。また、3 年間継続して農地の酸化還元電位 (ORP) をモニタリングしたところ、土壌 ORP は FBWA の適用により 2 年間は低い値を示し、土壌が還元状態になっていることを確認した。以上の結果、汚染農地の修復において、FBWA は 2 年に 1 度添加する必要があることが示唆された。また、ORP のモニタリングは、コメへのカドミウム取り込みに対する有機質改良剤の抑制効果の評価するための重要な指標になることが分かった。

FBWA は原料に木材を使用しているため、リグニンが多く含まれている。重金属イオンは、リグニン中のヒドロキシル基 (-OH) やカルボキシル基 (-COOH) の酸素原子

及びアミノ基(-NH₂)の窒素原子と五員環や六員環の安定な錯体を形成する。カドミウムイオンもリグニンと安定な錯体を生成し、イネに吸収されにくい状態になると考えられる。また、Eh-pH ダイアグラムより、FBWA の添加により ORP が-200mV に低下すると、硫酸塩イオン(SO₄²⁻)がスルフヒドリルイオン(HS⁻)に還元される。この際、生成した HS⁻はCd²⁺と不溶性の CdS を形成し、イネに取り込まれ難い状態になると考えられる。上述の錯体形成と不溶性の CdS の形成が、FBWA 添加によるコメのカドミウム濃度低減メカニズムと考えられる。

2. 中国の農地における FBWA の水稻への Hg 取り込み抑制効果

上述の研究により、FBWA はコメへのカドミウムの取り込みを抑制することが明らかとなった。水銀はカドミウムの同族元素であることから、FBWA はコメへの水銀取り込みを抑制することが期待される。本研究では、中国江蘇省無錫市の水銀で汚染されている農地において、FBWA を添加し、イネの栽培を試みた。その結果、FBWA は水銀のイネへの移動を抑制する効果があることが判明したが、その効果はカドミウムほど顕著では無いことが分かった。水銀も硫黄親和性の元素であり、Hg²⁺は HS⁻と不溶性の HgS 沈殿を形成できる。しかしながら、水銀の Eh-pH ダイアグラムから、本実験の条件下では、土壤中の水銀はゼロ価で存在し、不溶性の HgS は形成しないと考えられる。従って、水銀に対する FBWA の吸収抑制はリグニン成分への吸着だけが寄与していることになり、これが、水銀に対して FBWA 添加による吸収抑制効果がカドミウムよりも小さい理由と結論される。

3. 中国と日本の土壌におけるコメへのカドミウム取り込み抑制効果の比較

中国と日本の土壌において、中国の原料で作製した土壌改良材(FBWA)と日本の原料で作製した土壌改良材(FBA)を用いてイネのポット栽培実験を行い、土壌改良剤の効果の違いを評価した。本実験では、イネの各組織と土壌中の Cd 濃度および土壌中 Cd のスペシエーション分析を行った。その結果、いずれの土壌を用いた場合でも、土壌改良材を適用することで、土壌中の可溶性カドミウム濃度が減少し、イネの各組織におけるカドミウムの蓄積と移行を抑制できることを確認した。これより、土壌環境や土壌改良材の原料が異なった条件においても、土壌改良材の添加により、土壌中の可溶性カドミウム濃度が減少し、コメへのカドミウムの取込を抑制できることが明らかとなった。一方、今回検討した中国と日本のポット試験においては、日本での実験の方がカドミウムの抑制効果が顕著であることが分かった。イネの品種が違うことも要因と考えられるが、日本の土壌では FBA の添加で土壌のカドミウムの化学形態が、より溶出しにくい形態に変化したことが原因と考えられる。以上のことから、コメへのカドミ

ウムの取り込み抑制効果は、主として可溶態の化学種濃度の減少に起因していると考えられ、より効果の高い土壌改良材の開発には、土壌中のカドミウムの可溶態成分を減少させる材料の選定が重要であると結論される。